

PCT/JP 99/05668

09/581447

410.99

ku

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 DEC 1999

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年11月12日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第322604号

出願人

Applicant(s):

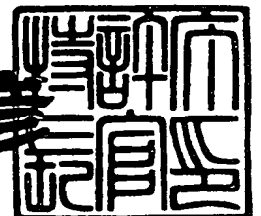
株式会社巴川製紙所

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3079425

【書類名】 特許願

【整理番号】 P10278

【提出日】 平成10年11月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/10

【発明の名称】 反射防止材料及びそれを用いた偏光フィルム

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所
情報メディア事業部内

 【氏名】 村田 力

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所
情報メディア事業部内

 【氏名】 山本 智久

【特許出願人】

 【識別番号】 000153591

 【氏名又は名称】 株式会社巴川製紙所

 【代表者】 細井 昌次郎

【代理人】

 【識別番号】 100096884

【弁理士】

 【氏名又は名称】 末成 幹生

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 053545

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

特平 1 0 - 3 2 2 6 0 4

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717912

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止材料及びそれを用いた偏光フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物と高屈折率超微粒子とを少なくとも含有するハードコート層を設け、該ハードコート層上に屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設けたことを特徴とする反射防止材料。

【請求項 2】 前記ハードコート層に含有する前記高屈折率超微粒子の粒径は、30nm以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止材料。

【請求項 3】 前記反射防止膜表面の臨界表面張力は、20dyn/cm以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の反射防止材料。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の反射防止材料の前記透明基体の前記ハードコート層および前記低屈折率層が設けられていない他方の面に、偏光基体を介して保護材を積層したことを特徴とする偏光フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、CRT、EL等の画像表示体等に好適に用いられ、特に、画像部の防汚性、反射防止、耐薬品性、耐摩耗性に優れた反射防止材料およびそれを使用した偏光フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

LCD、PDP、CRT、ELに代表される画像表示装置（以下、これを「ディスプレイ」という。）は、テレビやコンピューターを始めとして、様々な分野で繁用されており、目覚ましい発展を遂げている。最近では、携帯電話、PHS、その他各種携帯端末分野への普及に期待が集まっている。

【0003】

携帯端末用のディスプレイとしては、軽量、コンパクト、汎用性等の特徴を有

するLCDが市場を独占するものと考えられているが、これらの携帯端末にはタッチパネルを搭載し、プラスチックのペンや指で直接触れて操作するものが主流になってきている。そのため、ディスプレイ表面への耐摩耗性、耐薬品性、汚れ防止に対する要求が高まっている。また、これらの機器を屋外での使用も含めた比較的明るいところで使用する場合の太陽光や蛍光灯等の外部光のディスプレイへの映り込みを防止すること、すなわち反射防止に対する要求も強くなっている。これらの要求は、現在、携帯端末機器に限らず、小型から大型に至る様々なディスプレイに波及している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

この問題を解決するため、ディスプレイの表面に屈折率の高い層と屈折率の低い層を、最表面層が低屈折率層となるように、交互に2層以上積層した多層構成を形成することにより、ディスプレイの最表面の反射率を抑える方法が開発された。屈折率の低い層の材料としては MgF_2 や SiO_2 等、屈折率の高い層の材料としては TiO_2 、 ZrO_2 等が挙げられ、通常これらの材料は蒸着やスパッタリングなどの気相法や、ゾルゲル法等により積層される。しかしながら、気相法は、加工装置が高価で大面積の加工に向かず、ゾルゲル法は塗布、焼成を繰り返すため経済性に問題があった。また、ローコストで製造できる方法として、これらの材料を用いた塗料をロールコーターや印刷等により膜形成する提案もなされているが、特性上必要な10nmオーダーでの膜厚コントロールが充分でないことから、色ムラ（干渉ムラ）に問題があった。

【0005】

ポリエチレンテレフタレート（PET）のような透明基体に、上記で述べたような反射防止層を設けた反射防止フィルムを、ペンや指で直接触れて操作するタッチパネルなどの表面に貼り合わせて使用するような場合は、高度の耐摩耗性、耐薬品性、汚れ防止が要求される。通常、これらの特性を満足するために、前記透明基体と前記反射防止層との間にハードコート層が設けられている。反射防止フィルムの反射防止特性を良くするためには、このハードコート層も屈折率制御する必要がある。

【0006】

光学的には、ハードコート層を高屈折率化することで、このハードコート層上に、従来のシリカ等からなる低屈折率層を設ければ、ある程度の反射防止材料が得られ、また、反射防止材料の層構成を簡略化することもできる。さらに、この場合、厳しい膜圧コントロールが必要とされる層が、前記低屈折率層のみに限定されるため、上述のロールコーターや印刷による製造も可能になってくる。ところが、このハードコート層の高屈折率化と反射防止フィルムとしての耐摩耗性や耐薬品性、耐光性等の耐久性を満足することは非常に困難であり、これまで十分なものがなかった。

【0007】

ハードコート層に用いる樹脂としては、通常、透明な熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、放射線硬化型樹脂などが用いられている。また、必要に応じ、架橋剤、重合開始剤、重合促進剤、粘度調整剤等が用いられている。ハードコート層の屈折率を高くするためには、高い屈折率を有する超微粒子を前記バインダー樹脂に添加する方法が提案されている。加工方法としては、上記樹脂と超微粒子を添加剤や溶剤と共に混合、塗料化したものをコーターや印刷により設ける方法が報告されている。これらの方法によると、ハードコート層の屈折率は前記超微粒子の含有量により、ある程度調節可能であるが、含有量が多くなると、透明性が悪くなったり、耐摩耗性、耐薬品性等の耐久性が悪くなったりする問題があった。また、前記超微粒子の含有量の増加に伴い、成膜過程で前記超微粒子同士がくっつき合って粗大粒子となり、透明性が著しく低下するという問題も有していた。

【0008】

本発明は、従来技術における上記した実情に鑑みてなされたもので、高屈折率を有し、かつ、耐久性に優れたハードコート層を備えた多層構成により、ディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止し、優れた反射防止性を発揮し、かつ、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができ、耐光性、耐薬品性、耐摩耗性に優れ、屋外用途のディスプレイやタッチパネル等に用いても耐久性のある反射防止材料を提供することを目的としている。また、本発明は、上記反射防止材料を使用した偏光フイ

ルムを提供することも目的としており、これにより、特に、フルカラー液晶ディスプレイ等の性能を大幅に向上させることを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

(1) 反射防止材料の内容

本発明者は、ハードコート層中の高屈折率超微粒子の分散性やハードコート層の耐摩耗性等の耐久性について検討を重ねた結果、特定の化合物と高屈折率超微粒子とを組み合わせると極めて効果的であることを見出した。よって、本発明の反射防止材料は、上記知見に基づいてなされたもので、透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物と高屈折率超微粒子とを少なくとも含有するハードコート層を設け、このハードコート層上に屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設けたことを特徴としている。以下、本発明のより好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】

A. 透明基体

本発明の反射防止材料に使用する透明基体としては、公知の透明なフィルム、ガラス等を使用することができる。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリアクリレート、ポリイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニールアルコール等の各種樹脂フィルムおよび石英ガラス、ソーダガラス等のガラス基材等を好適に使用することができる。PDP、LCDに用いる場合は、PET、TACが好ましい。

【0011】

これら透明基体の透明性は高いもの程良好であるが、光線透過率（JIS C-6714）としては80%以上、より好ましくは90%以上が良い。また、その透明基体を小型軽量の液晶ディスプレイに用いる場合には、透明基体はフィル

ムであることがより好ましい。透明基体の厚さは、軽量化の観点から薄いほうが望ましいが、その生産性を考慮すると、 $1\sim700\mu\text{m}$ の範囲のもの、好ましくは $25\sim250\mu\text{m}$ を使用することが好適である。

【0012】

また、透明基体に、アルカリ処理、コロナ処理、プラズマ処理、フッ素処理、スパッタ処理等の表面処理や、界面活性剤、シランカップリング剤等の塗布、またはSi蒸着などの表面改質処理を行うことにより、透明基体とハードコート層、または他の層との密着性を向上させることができる。また、透明基体の表面には、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止層を設けても良い。帯電防止層は、アルミ、錫等の金属、ITO等の金属酸化膜を蒸着、スパッタ等で極めて薄く設ける方法、アルミ、錫等の金属微粒子やウイスカー、酸化錫等の金属酸化物にアンチモン等をドーブした微粒子やウイスカー、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンと金属イオンや有機カチオンなどの電子供与体（ドナー）との間でできた電荷移動錯体をフィラー化したもの等をポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等に分散し、ソルベントコーティング等により設ける方法、ポリピロール、ポリアニリン等にカンファースルホン酸等をドーブしたものをソルベントコーティング等により設ける方法等により設けることができる。帯電防止層の透過率は光学用途の場合、80%以上が好ましい。

【0013】

B. ハードコート層

本発明でいうハードコートとは、鉛筆硬度試験（JIS K5400）で、H以上の硬度を示すものをいう。また、本発明でいう高屈折率および低屈折率とは、互いに隣接する層との相対的な屈折率の高低をいう。

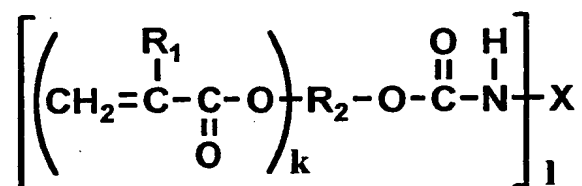
次に本発明におけるハードコート層について説明する。本発明のハードコート層を構成する樹脂としては、放射線、熱のいずれかもしくはそれらの組み合わせにより硬化する樹脂を用いることができるが、少なくともウレタン（メタ）アクリレート化合物を含有させることが必須であり、これにより、ハードコート層の屈折率と層の強度とを共に高めることができる。

【0014】

前記ウレタン化合物は、化1または化2で表される。化1のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とイソシアネート化合物の反応生成物の中で（メタ）アクリレート基を少なくとも2個有する化合物である。また、化2のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とイソシアネート化合物とポリオール化合物の反応生成物の中で（メタ）アクリレート基を少なくとも2個有する化合物である。また、上記のウレタン（メタ）アクリレートを得る方法としては、いずれの公知の方法も用いることができる。

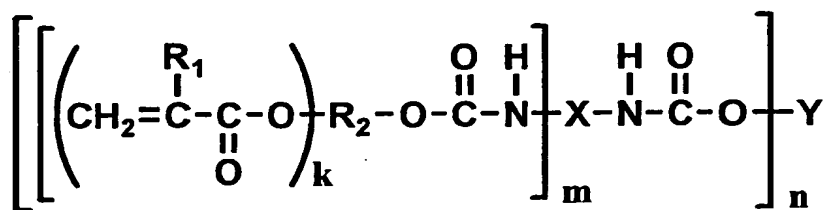
【0015】

【化1】



【0016】

【化2】



【0017】

式中、 R_1 は水素原子または CH_3 、 X はイソシアネート残基、 R_2 および Y は多価アルコール残基を表す。 k は1～5の整数、 l は1～3の整数、 m は1～2の整数、 n は1～6の整数を表す。ただし、 k と l 、また、 k と l と m が同時に1であることはない。

【0018】

水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、グリセリン（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

(メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。

【0019】

イソシアネート化合物としては、o-トリルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、4-ジフェニルメタンイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、o-トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-(イソシアナートメチル) シクロヘキサン、およびこれらのビュレット化物、ヌレート化物等の重縮合物を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。特に好ましくは、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート化物、イソホロンジイソシアネートのヌレート化物等が挙げられる。

【0020】

ポリオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、カルボン酸含有ポリオール等の脂肪族多価アルコール、各種ビスフェノールのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド反応物、ビスフェノールフルオレンのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド反応物等の芳香族多価アルコール、また脂肪族、芳香族に関わらず、化2で表されるような、分子中に(メタ)アクリロイル基を有するポリオールが挙げられる。特に好ましくは、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ビスフェノキシエタ

ノールフルオレン等が挙げられる。

【0021】

本発明においては、粘度、架橋密度、耐熱性、耐薬品性など塗料および塗工膜の特性をコントロールするために、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合した組成物が必要に応じて用いられる。モノマーの例としては、スチレン、アクリル酸メチル、メチルメタクリレート、メトキシポリエチレンメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等を挙げることができる。オリゴマー、プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アルキッドアクリレート、メラミンアクリレート、シリコンアクリレート等のアクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ系化合物等を挙げることができる。これらは単独、もしくは複数混合して使用しても良い。モノマーは硬化膜の可撓性が要求される場合は少なめにし、さらに架橋密度を低くするためには、1官能、2官能のアクリレート系モノマーを使用することが好ましく、逆に、硬化膜に耐熱性、耐摩耗性、耐溶剤性等過酷な耐久性を要求される場合は、モノマーの量を増やし、3官能以上のアクリレート系モノマーを使用することが好ましい。

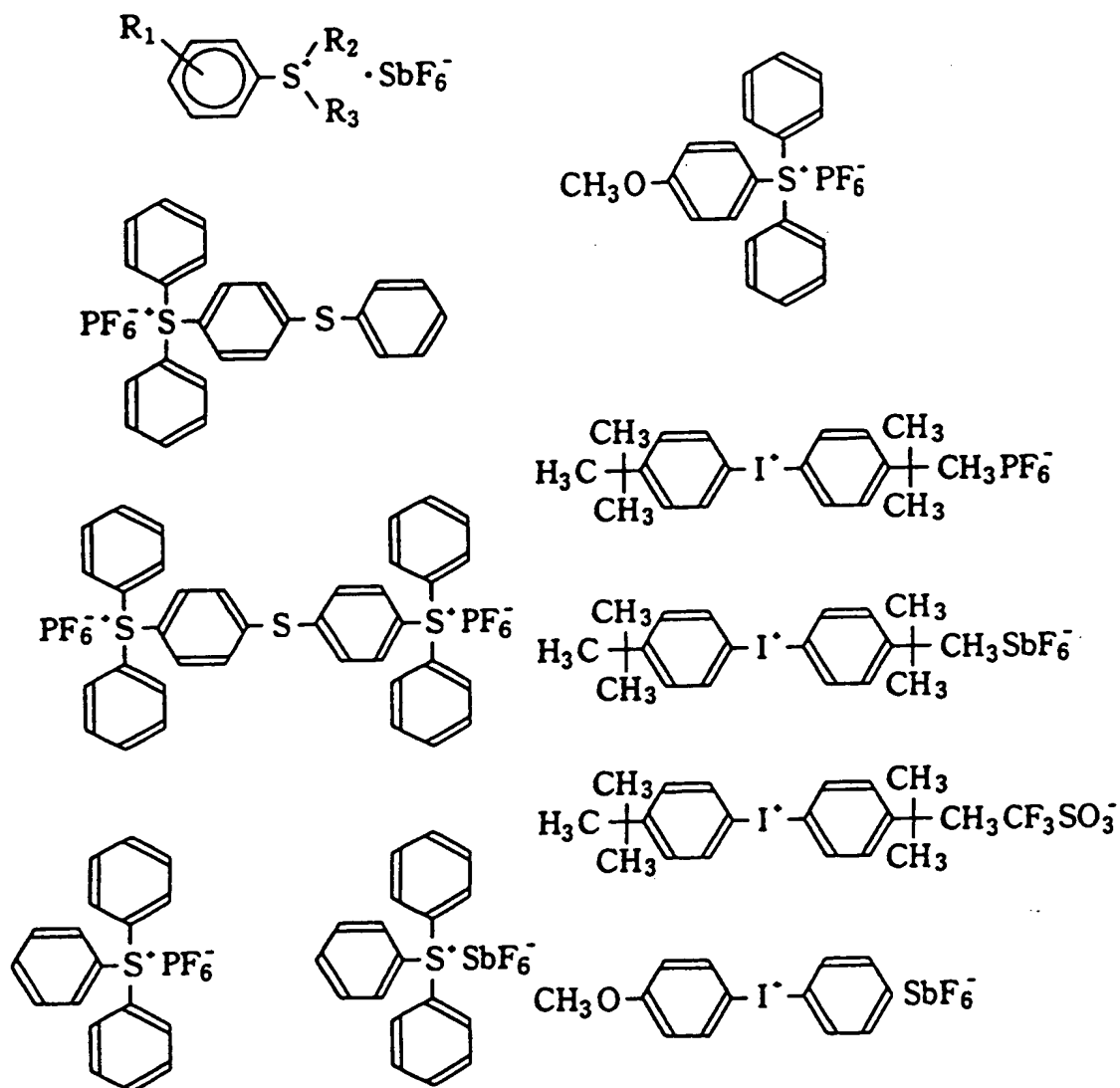
【0022】

上記のような少なくともウレタン（メタ）アクリレート化合物を含有する組成物を硬化することにより、ハードコート層は形成される。かかる樹脂を硬化するためには、例えば、紫外線、電子線、X線などの放射線を照射すれば良いが、必要に応じて適宜重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、熱または可視光線、紫外線等のエネルギー線等で活性ラジカルを発生するものであれば特に制限なく使用することができる。熱で活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド等の有機過酸

化物を挙げることができる。エネルギー線で活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類、2, 4-ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルベンゾイルオキサイド、下記化3に記載の化学式からなるカチオン重合開始剤等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用することができる。

【0023】

【化 3】



【0024】

また、促進剤（増感剤）として、N、N-ジメチルパラトルイジン、4，4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミン系化合物を混合して使用することもできる。重合開始剤の含有量としては、放射線硬化型樹脂に対し、0.1～10重量%の範囲が、好ましくは3～7重量%の範囲が好適である。重合開始剤が多すぎる場合、未反応の重合開始剤の分解物が層の強度の低下や樹脂の着色の原因となることがあり、逆に少なすぎる場合には、樹脂が固まらなくなる。また、可視光線、紫外線等のエネルギー線により活性ラジカルを発生する重合開始剤においては、照射エネルギー線の波長域に吸収を持つフィラーを使用する場合は、重

合開始剤の比率を上げる必要がある。

【0025】

上記放射線硬化型樹脂を使用したハードコート層の硬化に伴う体積収縮率（下記方法より算出）は、20%以下が望ましい。体積収縮率が20%より大きくなると、透明基体がフィルムの場合はカールが著しくなり、また基材がガラス等リジットな材料系の場合はハードコート層の密着性が低下する。

【0026】

【数1】

体積収縮率： $D = (S - S') / S \times 100$

S：硬化前の比重

S'：硬化後の比重

（比重は J I S K-7112 の B 法ピクノメーター法により測定）

【0027】

なお、本発明におけるハードコート層には、放射線硬化型樹脂に対し、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン、t-ブチルハイドロキノン等の安定化剤（熱重合禁止剤）を添加しても良い。添加量は、放射線硬化型樹脂に対し、0.1～5.0重量%の範囲が好ましい。

【0028】

また、ハードコート層に必要な応じて熱硬化型樹脂を併用することもでき、かかる樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ケトン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用しても良い。透明基体がプラスチックフィルムである場合は、熱硬化温度を高く設定することができない。特に、PET、TACを使用する場合には、使用する熱硬化樹脂は、100℃以下で硬化できることが望ましい。

【0029】

ハードコート層に用いられる硬化型樹脂の透明性は高いほど良く、光線透過率（J I S C-6714）としては、透明基体同様、80%以上、特に90%以

上が好ましい。反射防止材料の透明性は該硬化型樹脂の屈折率によって影響を受けるが、屈折率は、1.55～1.70の範囲、特に、1.60～1.70の範囲が好ましく、この範囲を越えると反射防止効果が損なわれる。

【0030】

また、前記樹脂を高屈折率にするためには、芳香環やBr、I、Cl等のハロゲン化元素を含むものを選定する。芳香環を含む樹脂の例としては、ポリスチレン等のスチロール樹脂、PET、ビスフェノールAのポリカーボネート等が挙げられる。また、ハロゲン化元素を含む樹脂の例としては、ポリ塩化ビニル、ポリテトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル等が挙げられる。また、S、N、P等を含む樹脂も高屈折率であり、例えば、ポリビニルピリジン、ポリビスフェノールSグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0031】

ハードコート層のバインダー樹脂に高屈折率超微粒子を含有させ、ハードコート層の屈折率を調整することにより、反射防止効果を向上させることができる。高屈折率超微粒子としては、 TiO_2 （屈折率： $n=2.3\sim 2.7$ ）、 CeO_2 （ $n=1.95$ ）、 ZnO （ $n=1.9$ ）、 Sb_2O_5 （ $n=1.71$ ）、 SnO_2 （ $n=1.95$ ）、ITO（ $n=1.95$ ）、 Y_2O_3 （ $n=1.87$ ）、 La_2O_3 （ $n=1.95$ ）、 ZrO_2 （ $n=2.05$ ）、 Al_2O_3 （ $n=1.63$ ）、 HfO_2 （ $n=2.00$ ）、 Ta_2O_5 等を挙げることができる。これらの超微粒子は、粒径30nm以下のゾルとして用い、単独または混合して使用することができる。

【0032】

該超微粒子をゾルにするには、公知の方法により行うことができる。例えば、 TiO_2 のコロイド溶液は、1～40重量%の濃度となるように TiO_2 粉末を水または有機溶媒の分散液に懸濁し、酸を添加してpHを1～7の範囲内とし、陽イオン交換体に接触させるか、またはアルカリを添加してpHを7～14の範囲内とし、陰イオン交換体に接触させることにより行われる。イオン交換体との接触は、チタニア粉末の懸濁液がゾル状になるまで行われるが、室温～200℃の範囲では、0.5～200時間処理することにより TiO_2 微粒子が均一に分

散したチタニアゾルとなる。

【0033】

分散液となる有機溶媒としては、アルコール、グリコール、エステル、芳香族系などの溶媒を使用することができ、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。また、酸化チタン粒子の表面をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、界面活性剤、高級脂肪酸またはその塩等により表面処理することにより、キシレン、トルエンなどの低極性有機溶剤をチタニアゾルの分散液とすることもできる。

【0034】

pH調整のために添加する酸としては、塩酸、硝酸、酢酸、塩素酸、クロロ酢酸などの一塩基酸、硫酸などの二塩基酸、リン酸などの三塩基酸が挙げられ、これらの酸は単独または複数混合して使用することができる。また、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、アンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどの窒素化合物が挙げられ、これらのアルカリは単独または複数混合して使用することができる。

【0035】

チタニアゾルの製造に際して、酸またはアルカリの添加量は、チタン (Ti) 1等量に対して $5 \times 10^{-4} \sim 0.05$ 等量、好ましくは $2.5 \times 10^{-3} \sim 0.025$ 等量の範囲が良い。

【0036】

イオン交換体は、イオン交換能を有する物質であればいずれのものでも使用することができる。陽イオン交換体としては、強酸性または弱酸性陽イオン交換樹脂、キレート樹脂、イオン交換膜、ゼオライトなどが挙げられる。また、陰イオン交換体としては、強塩基性または弱塩基性陰イオン交換樹脂、キレート樹脂、イオン交換膜などが挙げられる。これらのイオン交換体は、単独または組み合わせて使用することができる。イオン交換体がイオン交換樹脂またはゼオライトの

場合には、1 kg の TiO_2 に対して 1 ~ 10 L の割合で用いられる。

【0037】

上記方法により得られたチタニアゾルは、減圧蒸留または限外濾過等により濃縮し、これに水または有機溶媒を加えることができ、必要とする組成のチタニアゾル懸濁液に調製することができる。本発明における超微粒子フィラーのゾル懸濁液は、有機溶媒を用いることが望ましい。また、その粒径は、30 nm 以下、塗膜の透明性から好ましくは、20 nm 以下であることが望ましい。

【0038】

本発明において、透明基体の片面または両面に、直接または他の層を介してハードコート層を設ける方法としては、前記で述べたウレタン（メタ）アクリレート化合物および高屈折率超微粒子に水または有機溶剤を混合し、これをペイントシェーカー、サンドミル、パールミル、ボールミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散機、ジェットミル、高速衝撃ミル、超音波分散機等によって分散して塗料またはインキとし、これをエアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、リバースコーティング、トランスファロールコーティング、グラビアロールコーティング、キスコーティング、キャストコーティング、スプレーコーティング、スロットオリフィスコーティング、カレンダーコーティング、電着コーティング、ディップコーティング、ダイコーティング等のコーティングやフレキソ印刷等の凸版印刷、ダイレクトグラビア印刷、オフセットグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平版印刷、スクリーン印刷等の孔版印刷等の印刷手法により透明基体の片面または両面上に単層もしくは多層に分けて設け、溶媒を含んでいる場合は、熱乾燥工程を経て、放射線（紫外線の場合、光重合開始剤が必要）照射等により塗工層もしくは印刷層を硬化させることによって得る方法が挙げられる。なお、放射線が電子線による場合は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される 50 ~ 1000 KeV のエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線の場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0039】

塗料、インクの塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスアマイド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。また、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止剤を添加しても良い。帯電防止剤は、上述の帯電防止層で説明した材料がそのまま適用できる。

【0040】

ハードコート層の厚さは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が、好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲が良い。ハードコート層が $1 \mu\text{m}$ より薄い場合は、ハードコート層の耐摩耗性が劣化したり、紫外線硬化型樹脂を使用した場合など、酸素阻害により硬化不良を起こす。 $10 \mu\text{m}$ より厚い場合は、樹脂の硬化収縮によりカールが発生したり、ハードコート層にマイクロクラックが発生したり、さらに、透明基体との密着性が低下したりする。

【0041】

C. 低屈折率層

反射防止機能を得るために、ハードコート層上に、屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設ける。まず、単層の反射防止膜について説明する。

単層の場合の反射防止膜の組成は特に限定されるものではないが、その臨界面張力が 20 dyne/cm 以下となるように構成されることが好ましい。臨界面張力が 20 dyne/cm より大きい場合は、反射防止膜に付着した汚れが取れにくくなる。また、反射防止効果を向上させるためには、反射防止膜の屈折率は、 $1.20 \sim 1.45$ であることが好ましい。これらの特徴を有する材料としては、例えば、 LiF (屈折率 $n=1.4$)、 MgF_2 ($n=1.4$)、 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ($n=1.4$)、 AlF_3 ($n=1.4$)、 Na_3AlF_6 ($n=1.33$)、 SiO_2 ($n=1.45$) 等の無機材料を微粒子化し、アクリル系樹脂やエポキシ系樹脂等に含有させた無機系低反射材料、フッ素系、シリコン系

の有機化合物、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、放射線硬化型樹脂等の有機低反射材料を挙げることができる。透明基体が熱によるダメージを受けやすいTAC、PET等のプラスチックフィルムを使用する場合は、これら反射防止膜の材料としては、放射線硬化型樹脂が好ましい。その中で、特に、フッ素系の含フッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

【0042】

前記含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン／炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコン、含フッ素アルコキシシラン、さらに、TEFRON AF1600（デュポン社製、屈折率 $n=1.30$ ）、CYTOP（旭硝子（株）社製、 $n=1.34$ ）、17FM（三菱レーヨン（株）社製、 $n=1.35$ ）、オプスターJN-7212（日本合成ゴム（株）社製、 $n=1.40$ ）、LR201（日産化学工業（株）社製、 $n=1.38$ ）等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。

【0043】

また、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート、2-（パーフロロ-7-メチルオクチル）エチルメタクリレート、3-（パーフロロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-（パーフロロ-9-メチルデシル）エチルメタクリレート、3-（パーフロロ-8-メチルデシル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフロロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチルアクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パーフルオロデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフロロ-9-メチルデシル）-1, 2-エポキシプロパン等のエポキサイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

【0044】

しかしながら、これらは耐汚染性には優れているが、ヌレ性が悪いため、組成によってはハードコート層上で反射防止膜がはじくという問題や、反射防止膜がハードコート層から剥がれるという問題が生じるおそれがあるため、放射線硬化型樹脂として用いられるアクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合し、使用することが望ましい。

【0045】

さらに、5～30nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルとフッ素系の皮膜形成剤を混合した低反射材料を使用することもできる。該5～30nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルは、ケイ酸アルカリ塩中のアルカリ金属イオンをイオン交換等で脱アルカリする方法や、ケイ酸アルカリ塩を鉱酸で中和する方法等で知られた活性ケイ酸を縮合して得られる公知のシリカゾル、アルコキシシランを有機溶媒中で塩基性触媒の存在下に加水分解と縮合することにより得られる公知のシリカゾル、さらには上記の水性シリカゾル中の水を蒸留法等により有機溶剤に置換することにより得られる有機溶剤系のシリカゾル（オルガノシリカゾル）が用いられる。これらのシリカゾルは水系および有機溶剤系のどちらでも使用することができる。有機溶剤系シリカゾルの製造に際し、完全に水を有機溶剤に置換する必要はない。上記シリカゾルはSiO₂として0.5～50重量%濃度の固形分を含有する。シリカゾル中のシリカ超微粒子の構造は球状、針状、板状等様々なものが使用可能である。

【0046】

皮膜形成剤としては、アルコキシシラン、金属アルコキシドや金属塩の加水分解物や、ポリシロキサンをフッ素変性したものなどを用いることができる。上記のような皮膜形成剤を用いることにより、反射防止膜の臨界表面張力が低下して油分の付着を抑制することができる。

【0047】

また、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止剤を反射防止膜に添加したり、もしくは反射防止膜上に帯電防止層を設けても良い。前記帯電防止層の厚さは、反射防止効果に影響しない光学膜厚が望

まれる。できれば10nm以下が望ましい。なお、帯電防止剤は、前述の帯電防止層で説明した材料がそのまま適用可能である。

【0048】

本発明の単層の反射防止膜は、上記で述べた低反射材料を用い、ロールコーティングや印刷等によるウェットコーティング法や、真空蒸着、スパッタリング、プラズマCVD、イオンプレーティング等による気相法により、ハードコート層上に設けられる。ウェットコーティング法で設ける場合は、塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスアマイド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等0.05μm以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。

【0049】

反射防止膜が良好な反射防止機能を発揮するための厚さについては、公知の計算式で算出することができる。公知の文献（サイエンスライブラリ、物理学9「光学」70～72頁）によれば、入射光が反射防止膜に垂直に入射する場合に、反射防止膜が光を反射せず、かつ100%透過するための条件は次の関係式を満たせば良いとされている。なお、式中 N_0 は反射防止膜の屈折率、 N_s はハードコート層の屈折率、 h は反射防止膜の厚さ、 λ_0 は光の波長を示す。

【0050】

【数2】

$$N_0 = N_s^{1/2} \quad \text{式(1)}$$

$$N_0 h = \lambda_0 / 4 \quad \text{式(2)}$$

【0051】

上記(1)式によれば、光の反射を100%防止するためには、反射防止膜の屈折率が下層（ハードコート層）の屈折率の平方根になるような材料を選択すればよいことが分かる。但し、実際は、この数式を完全に満たす材料は見出し難く、限りなく近い材料を選択することになる。上記(2)式では(1)式で選択した反射防止膜の屈折率と、光の波長から反射防止膜の最適な厚さが計算される。例えば、ハードコート層、反射防止膜の屈折率をそれぞれ1.50、1.38、

光の波長を 550 nm (視感度の基準) とし、これらの値を上記 (2) 式に代入すると、反射防止膜の厚さは $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 前後の光学膜厚、好ましくは $0.10 \pm 0.01\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲が最適であると計算される。このように、反射防止膜は極めて薄く、そして極めて均一に設ける必要がある (厚さの面内バラツキはハードコート層との干渉により、色ムラになる)。よって、反射防止膜を設ける方法としては、気相法が好ましい。

【0052】

次に、反射防止膜を多層で設ける場合について説明する。反射防止膜を多層で設ける場合は、高屈折率層上に低屈折率層を設けた積層構成を 1 組または複数積層したもの、もしくは低屈折率層上に高屈折率層を次いで低屈折率層を設けた積層構成を 1 組または複数積層したものをハードコート層上に設ける。この場合の高屈折率層の屈折率 n は、ハードコート層より高く $1.65 \sim 2.70$ の範囲にあることが好ましい。また、最表層となる低屈折率層の屈折率は、 $1.20 \sim 1.45$ の範囲が好ましく、高屈折率層の下層 (ハードコート層側) となる低屈折率層の屈折率は、ハードコート層の屈折率よりも低く、かつ上層である高屈折率層上の低屈折率層より高く、 $1.35 \sim 1.55$ の範囲が好ましい。

【0053】

高屈折率層には、上述の高屈折率超微粒子の説明で述べた材料がそのまま適用可能である。これらは、例えば、蒸着、CVD、スパッタリング等の気相法によりハードコート層上もしくは低屈折率層上に直接設けることができ、粒径を 30 nm 以下のゾルとした高屈折率超微粒子を樹脂や溶剤等と混合した塗料もしくはインクを、例えば、スピンコーター、ロールコーター、印刷等により、ハードコート層上もしくは低屈折率層上に設け、乾燥後、熱や放射線 (紫外線の場合は上述の光重合開始剤を使用する) 等により硬化させて形成することもできる。高屈折率層の厚さは、 $0.05 \sim 0.15\text{ }\mu\text{ m}$ となるように調節する。

【0054】

高屈折率層に用いる樹脂は、透明なものであれば任意であり、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、放射線 (紫外線を含む) 硬化型樹脂等を用いることができる。熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素

樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等を用いることができ、さらに、アルコキシシラン等の加水分解および縮合から得られるシリケート系オリゴマー、例えば、三菱化学社製のMKCシリケートMS51等の無機系バインダー等も使用することができる。これらの樹脂には、必要に応じて架橋剤、触媒、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤、帯電防止剤等を加えることができる。

【0055】

放射線硬化型樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリブタジエン樹脂、スピロールアセタール樹脂、ウレタン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の（メタ）アクリレート等のオリゴマーまたはプレオリゴマーおよび反応性希釈剤としてエチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマーおよび多官能モノマー等を用いることができる。

【0056】

上記樹脂を紫外線硬化型樹脂として用いる場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、 α -アミロキシムエステル、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミンなどを混合して用いることができる。

【0057】

最表層および高屈折率層の下層となる低屈折率層には、上記で説明した単層の反射防止膜の材料がそのまま適用できる。反射防止膜とハードコート層の界面（反射防止膜が多層の場合はその各層の界面を含む）には、密着性強度や塗工適性等の向上を目的に、接着層を設けたり、透明基体のところで説明した各種表面処理を施しても良い。前記接着層の厚さは、30nm以下が好ましい。

【0058】

（2）偏光フィルムの内容

上記構成の反射防止材料の透明基体のハードコート層および反射防止膜が設けられていない他方の面に、偏光基体を介して保護材を積層することにより、偏光フィルムを構成することができる。以下、本発明の偏光フィルムの詳細について説明する。

【0059】

A. 偏光基体

偏光基体は、透明フィルムを形成できる材料で構成され、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニレン等が使用できる。そして、このような材料を延伸させてフィルム化することにより偏光基体を得ることができる。例えば、2色性素子として沃素または染料を吸着させたポリビニルアルコールを一軸延伸して得られたポリビニルアルコール(PVA)フィルムを用いることが好ましい。偏光基体は10~80 μ mの厚みを有するものが使用される。具体的には、PVAフィルムを一軸方向に3~4倍程度延伸し、高次の沃素イオン中に延伸したPVAフィルムを含浸させることにより偏光基体を得ることができる。

【0060】

B. 保護材

上記で得られるPVAフィルムは、強度等が不足しているため裂け易く、湿度変化に対して収縮率が高いという欠点を有していることから、偏光基体の片面に保護材が積層される。また、反射防止材料の透明基体も偏光基体の他方の面に張り合わせられて保護材と同じ機能を奏する。保護材および透明基体は、偏光基体の両面に、ポリエステル系接着剤、ポリアクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤等により接着される。

【0061】

保護材としては、透明な高分子化合物のフィルム、例えば、トリアセチルセルロース等のセルロース系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム等を使用することができる。その中でも、特にトリアセチルセルロースが好ましい。該フィルムの厚さは10~2000 μ mが好ましい。また、これらのフィルムには、特にほう酸等のゲル化剤を使用したり、熱処理やホルマール化を行うことによって、フィルムの耐水性を向上させることが好ましい。また、偏光

基体との密着性を向上させるために、偏光基体との接着面の表面エネルギーが 50 dy n/cm 以上になるように、けん化处理やコロナ処理等の表面処理を行うことが好ましい。

【0062】

以下図面を参照して、本発明の反射防止材料と偏光フィルムをさらに詳細に説明する。

図1は、本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図であり、反射防止材料10は、透明基体11の片面上にハードコート層12を有する構成である。なお、ハードコート層12の表面には反射防止膜が形成されているが、反射防止膜は極めて薄いために図示を省略している（以下においても同じ）。

図2は、本発明の偏光フィルム20の構成を示す概略断面図であり、偏光基体24の片面に、透明基体21上にハードコート層22とを有する反射防止材料23が設けられ、偏光基体24の他の面に保護材25が設けられていることを示している。

【0063】

図3は本発明の反射防止材料により反射防止性を改善した液晶表示体30の構成を示すものである。この液晶表示体30は、上面の液晶パネル31と下面の導光板装置（EL）やランプ等の背面光源32とを積層して形成されている。液晶パネル31には、例えば、ツイステッドネマチック（TN）液晶セルなどが使用可能である。

【0064】

TN液晶セルは、所望のパターンからなる透明電極付きの2枚のガラス基板33、34の透明電極面33'、および34'上に、ポリイミドの溶液を塗布して配向膜を形成し、これをラビング操作により配向させ、その後、このガラス基板33、34間にネマチック液晶35を注入し、ガラス基板33、34周辺部をエポキシ樹脂等で封着することにより形成される。このネマチック液晶は、配向膜の作用により90°捻れ配向する。このTN液晶セルの2枚のガラス基板の背面光源とは反対側には、図2に示されるハードコート層22を有する反射防止材料23と保護材25とで偏光基体24の両面を保護された偏光フィルム36を、ま

た、その背面光源側には、ハードコート層のない偏光フィルム 37 を、偏光角度が互いに 90° 捻れるように貼ることで液晶パネル 31 が形成される。

【0065】

上記 TN 液晶パネル 31 の透明電極に駆動信号を印加すると信号が印加された電極間には電界が発生する。その際、液晶分子の持つ電子的異方性により、液晶分子の長軸が電界方向と平行になるため、液晶分子による光の旋光性が失われることとなり、その結果、液晶パネルには光が透過しない状態となる。画像の表示はこの時の光透過の差に基づくコントラストにより視覚情報として認識される。上記液晶表示体 30 においては、液晶パネル 31 に光を透過させ、液晶パネル 31 の光の透過する部分と透過しない部分にコントラストを持たせることにより画像表示を可能とするものである。

【0066】

図 4 は、本発明の反射防止材料 10 を使用した他の液晶表示体の構成を示す断面図である。図 4 において、液晶パネル 41 は、2 枚のガラス基板 43、44 およびその間に介在するネマチック液晶 45 と、ガラス基板 43、44 の外側に位置するハードコート層を有しない上部の偏光フィルム 46、ハードコート層を有しない下部の偏光フィルム 47 および該上部の偏光フィルム 46 の上に積層された反射防止材料 10 より構成されている。また、液晶表示体 40 は、液晶パネル 41 とその下面に位置する背面光源 32 を積層して形成されている。

【0067】

【実施例】

本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお、以下の説明において「部」は「重量部」を意味するものとする。

【0068】

[ウレタン（メタ）アクリレート合成例]

合成例 1

ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（水酸基価 120 mg KOH/g、以下 PETA と示す）940 g、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下 HDI と示す）168 g、およびジ

ブチル錫ジラウレート（以下DBTLと示す）数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約5時間行い、合成例1のウレタンアクリレートを得た。

【0069】

合成例2

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（水酸基価53mg KOH/g、以下DPPAと示す）2200g、HDI168g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行い、合成例2のウレタンアクリレートを得た。

【0070】

合成例3

HDI168gの代わりに2,4-トリレンジイソシアネート174gを用いる以外は合成例1と同様にして合成を行い、合成例3のウレタンアクリレートを得た。

【0071】

合成例4

HDI168gの代わりに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIと示す）250gを用いる以外は合成例1と同様にして合成を行い、合成例4のウレタンアクリレートを得た。

【0072】

合成例5

HDI168gの代わりにキシリレンジイソシアネート188gを用いる以外は合成例1と同様にして合成を行い、合成例5のウレタンアクリレートを得た。

【0073】

合成例6

DPPA3200g、イソホロンジイソシアネートのヌレート化物666g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行い、合成例6のウレタンアクリレートを得た。

【0074】

合成例7

ビスフェノキシエタノールフルオレン438g、MDI500g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して、反応を約3時間行い、次に、DPPA2350gを添加し、80℃で反応を約6時間行い、合成例7のウレタンアクリレートを得た。

【0075】

合成例8

ジメチロールプロピオン酸134g、MDI500g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して、反応を約6時間行い、次に、PETA1050gを添加し、80℃で反応を約6時間行い、合成例8のウレタンアクリレートを得た。

【0076】

<実施例1>

下記配合の塗液をディスパーにて15分間攪拌、混合した塗料を、膜厚80 μ m、透過率92%からなる透明基体であるトリアセチルセルロース（商品名：富士タックUVD80、富士写真フィルム社製、屈折率1.49）の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で2分間乾燥後、出力120w/cmの集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離（ランプ中心から塗工面までの距離）10cm、処理速度（塗工基体側の水銀灯に対する速度）5m/分で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ1.7 μ m、屈折率1.53のハードコート層を形成した。その後、含フッ素シリカゾル（商品名：LR201、日産化学工業（株）社製（全固形分濃度；4%、溶媒；エタノール／ブチルセロソルブ＝50／50、日産化学工業（株）社製））を前記ハードコート層上にスピンコーティングにより塗布し、100℃で1分間乾燥後、120℃で6時間熱キュアーし、厚さ0.1 μ m、屈折率1.38、臨界面張力11dyn/cmの反射防止膜を形成し、反射率1.4%の本発明の反射防止材料を得た。

【0077】

[塗液の配合]

・ルチル型二酸化チタンと二酸化ジルコニウムの複合コロイドのゾル

(全固形分濃度; 20%、溶媒; メタノール、平均粒径; 10~15nm、
屈折率; 2.05、 TiO_2 と ZrO_2 の重量比率; 100/20)

225部

・合成例1のウレタン(メタ)アクリレート 48部

・重合開始剤 7部

(商品名: イルガキュア#1800、チバスペシャリティケミカル社製)

・イソプロピルアルコール 50部

【0078】

<実施例2~8>

ハードコート層の塗液におけるウレタン(メタ)アクリレートをそれぞれ合成例2~8のウレタン(メタ)アクリレートに変更した以外は実施例1と同様にして、本発明の反射防止材料を得た。実施例2~8の反射防止材料の特性は、それぞれ表1に示した。

【0079】

<比較例1>

ハードコート層の塗液におけるウレタン(メタ)アクリレートをポリエステル樹脂(商品名: バイロン200、東洋紡社製)に、また、イソプロピルアルコールをメチルエチルケトンとトルエンの混合溶媒(1/1)に代えた以外は実施例1と同様にして、厚さ3.0 μ mのハードコート層を形成した。得られた比較用の反射防止材料は、反射率2.1%、臨界表面張力は14dyn/cmであった。

【0080】

<比較例2>

ハードコート層のフィラー(ゾル)を以下の顔料に変更した以外は実施例1と同様にして、厚さ3.0 μ mのハードコート層を形成して、反射率2.7%の比較用の反射防止材料を得た。なお、反射防止膜の臨界表面張力は13dyn/cmであった。

・シリカゾル

(商品名: オルガノシリカゾルMIBK-ST、日産化学社製、固形分30%)

)

【0081】

<比較例3>

ハードコート層のフィラー（ソル）を用いない以外は実施例1と同様にして、厚さ $3.0\mu\text{m}$ のハードコート層を形成して、反射率 2.2% の比較用の反射防止材料を得た。なお、反射防止膜の臨界表面張力は 18dyn/cm であった。

【0082】

<比較例4>

厚さ $80\mu\text{m}$ 、透過率 92% のトリアセチルセルロースをそのまま比較用の反射防止材料とした。なお、表面の臨界表面張力は 36dyn/cm であった。

【0083】

実施例1～8、比較例1～4で得られた反射防止材料10を用い、反射率、耐摩耗性、耐薬品性、臨界表面張力、耐汚染性を下記方法により測定、評価した。さらに、実施例1～8、比較例1～4の各反射防止材料10を用い、図2に示される構成のハードコート層付偏光フィルム20を作製した。次いで、上記ハードコート層付偏光フィルム20を図3に示すようにガラス基板33に貼り付け、液晶表示体30を得た。このようにして作製した実施例1～8、比較例1～4の各液晶表示体30を用いて、画像コントラストを下記方法により評価した。なお、これらの各液晶表示体30の画像サイズは、例えば 10.4 インチとし、解像度は、例えば 800×600 ドットとして、画像コントラストの評価を行った。

【0084】

反射率は分光光度計UV3100（島津製作所社製）を使用し、波長領域 $400\sim 700\text{nm}$ の範囲の 5° の正反射を測定し、JIS Z8701に従って視感度補正したY値で表した。なお、測定は非測定面を黒マジックで完全に黒塗りした状態で行った。

【0085】

耐摩耗性は日本スチールウール社製のスチールウール#0000を板紙耐摩耗試験機（熊谷理機工業社製）に取り付け、反射防止材料の反射防止膜面を荷重 200g にて50回往復させる。その後、その部分のHAZE値の変化 δH （下記

計算に基づく)を東洋精機社製 H A Z E メーターで測定した。 δH の値が大きいほど耐摩耗性が悪い。なお、H A Z E 値の測定は反射防止材料単体で行った。

H A Z E 値変化 $\delta H = \text{試験後の H A Z E 値} - \text{試験前の H A Z E 値}$

【0086】

耐薬品性は、反射防止膜面をイソプロピルアルコールを含ませた綿棒（ジョンソン社製）で、50往復擦った後に、表面に剥がれや傷等著しい変化があった場合を×、変化がない場合を○、その中間を△として評価した。

【0087】

臨界面張力はウィル・ヘルミー法により反射防止材料の反射防止膜の水とヨウ化メチレンに対する接触角を測定し、コーティングの基礎科学（原崎 勇次著 横書店発行）p 170～171記載の次式に代入、Z i s m a mプロットから、 $\cos \theta - 1$ に外挿した γ_{LV° の値から求めた。

$$\cos \theta = 1 + b (\gamma_c - \gamma_{LV^\circ}) \quad \text{ただし、} \gamma_{LV^\circ} \geq \gamma_c$$

θ : 固/液の接触角、 γ_{LV° : 液体の表面張力、

γ_c : 臨界面張力、 b : 定数

【0088】

耐汚染性は、反射防止膜面に菜種油をスポイトで1滴、滴下した後、滴下した菜種油をリグロインを含ませた旭化成社製のベンコットで20往復ラビングする。さらにその後、拭き取った面のSEM写真を撮影し、面の傷やベンコットの繊維の付着の有無を確認した。表面に傷やベンコットの繊維の付着が顕著に認められる場合を×、全く変化がない場合を○、その中間を△とした。

【0089】

画面コントラストはJ I S C 7 0 7 2 1 9 8 8に於ける液晶表示パネルのコントラスト比(CR)測定方法に準拠し、評価した。画像コントラストの評価における光源60-液晶パネル61-測光器62の位置関係を図5に示す。この場合、光源60と液晶パネル61との間は、例えば1cm、液晶パネル61と測光器62との間は、例えば50cm、測光器の開口角は、例えば5°に設定した。なお、光源には5WのELを使用し、測光器にはミノルタカメラ社製のLS-100を使用した。CRが4以上の場合を◎、同3以上4未満の場合を○、同2以

上3未満の場合を△、同2未満を×とした。

以上の評価結果を表1に示す。

【0090】

【表1】

	反射率 (%)	耐摩耗性 ($\times 10^{-2}$)	耐薬品性	臨界面張力 (dyn/cm)	耐汚染性	コントラスト
実施例1	1.4	2.8	○	11	○	◎
実施例2	1.3	1.6	○	11	○	○
実施例3	1.3	0.6	○	11	○	○
実施例4	1.6	0.7	○	18	○	○
実施例5	1.0	0.8	○	15	○	○
実施例6	1.2	1.2	○	12	○	○
実施例7	1.1	1.4	○	14	○	○
実施例8	1.5	0.9	○	15	○	○
比較例1	2.1	27.0	△	14	○	△
比較例2	2.7	10.2	○	13	○	△
比較例3	2.2	0.9	○	18	○	△
比較例4	4.3	48.0	×	36	×	◎

【0091】

表1の結果から明らかなように、本発明の反射防止材料はいずれも良好な反射率と耐久性を有し、優れた特性が得られているのに対し、比較例の反射防止材料では、反射率に問題を有し、比較例1～3ではコントラストが劣り、比較例1、2および4では耐摩耗性が劣り、比較例1および4では耐薬品性も劣り、さらに、比較例4では耐汚染性も実用に耐え得るものではなかった。

【0092】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、ディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止することにより優れた反射防止性を発揮し、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができるとともに、光学的に安定で優れた耐摩耗性、耐薬品性を示し、かつ、優れた耐汚染性を示す反射防止材料と偏光フィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の反射防止材料を使用した偏光フィルムの構成を示す概略断面図である。

【図3】 反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

【図4】 反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する他の液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

【図5】 画像コントラストの測定装置の配置図を示す概略図である。

【符号の説明】

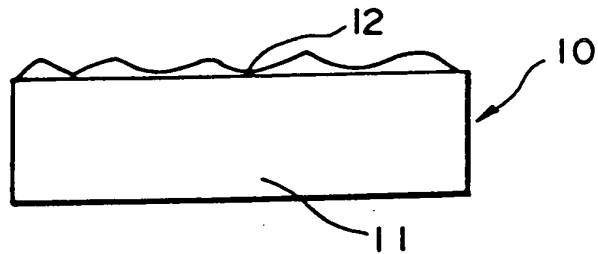
- 10…反射防止材料、11…透明基体、12…ハードコート層、
- 20…ハードコート層付偏光フィルム、21…透明基体、
- 22…ハードコート層、23…第1の保護材、24…偏光基体、
- 25…第2の保護材、30…液晶表示体、31…液晶パネル、
- 32…背面光源、33、34…ガラス基板、33'、34'…透明電極面、
- 35…ネマチック液晶、36…偏光フィルム、40…液晶表示体、

41…液晶パネル、42…背面光源、43, 44…ガラス基板、
45…ネマチック液晶、46, 47…偏光フィルム、60…光源、
61…液晶パネル、62…測光器

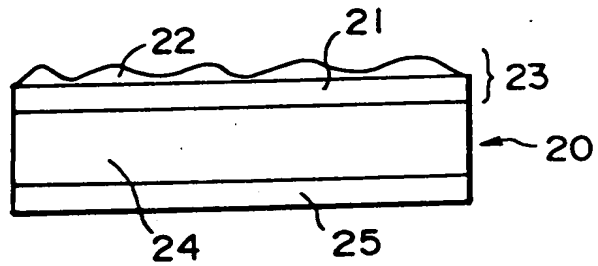
【書類名】

図面

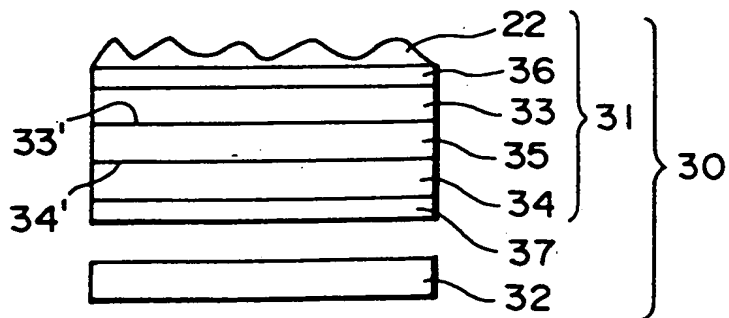
【図 1】



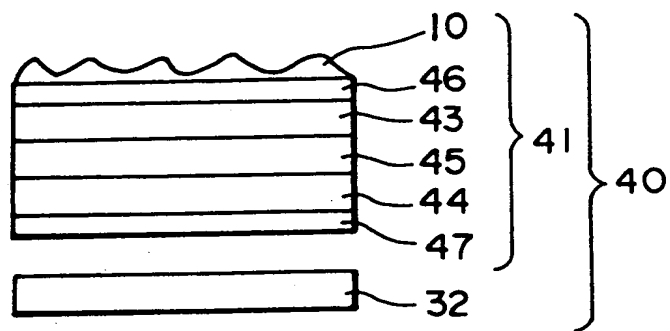
【図 2】



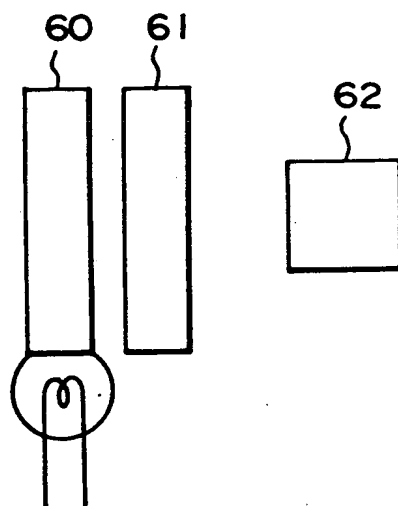
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた反射防止性を発揮してディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止し、かつ、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができ、光学的に安定で優れた耐摩耗性、耐薬品性および耐汚染性を示す反射防止材料と偏光フィルムとを提供する。

【解決手段】 透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物と高屈折率超微粒子とを少なくとも含有するハードコート層を設け、このハードコート層上に屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設ける。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000153591
【住所又は居所】 東京都中央区京橋1丁目5番15号
【氏名又は名称】 株式会社巴川製紙所
【代理人】 申請人
【識別番号】 100096884
【住所又は居所】 東京都中央区京橋2丁目6番14号 日立第6ビル
4階 末成国際特許事務所
【氏名又は名称】 末成 幹生

<項名訂正情報>

【図面の簡単な説明】 → 【図面の簡単な説明】

【書類名】	手続補正書
【整理番号】	P10278
【提出日】	平成11年10月 5日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	平成10年特許願第322604号
【補正をする者】	
【識別番号】	000153591
【氏名又は名称】	株式会社巴川製紙所
【代理人】	
【識別番号】	100096884
【弁理士】	
【氏名又は名称】	末成 幹生
【手続補正 1】	
【補正対象書類名】	明細書
【補正対象項目名】	特許請求の範囲
【補正方法】	変更
【補正の内容】	1
【手続補正 2】	
【補正対象書類名】	明細書
【補正対象項目名】	0 0 0 9
【補正方法】	変更
【補正の内容】	2
【手続補正 3】	
【補正対象書類名】	明細書
【補正対象項目名】	0 0 1 3
【補正方法】	変更
【補正の内容】	3

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0022
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 4

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0038
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 5

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0076
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 6

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 要約書
 【補正対象項目名】 全文
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 7

【プルーフの要否】 要

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体と高屈折率超微粒子とを少なくとも含有するハードコート層を設け、該ハードコート層上に屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設けたことを特徴とする反射防止材料。

【請求項2】 前記ハードコート層に含有する前記高屈折率超微粒子の粒径は、30nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止材料。

【請求項3】 前記反射防止膜表面の臨界表面張力は、20dyn/cm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の反射防止材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の反射防止材料の前記透明基体の前記ハードコート層および前記低屈折率層が設けられていない他方の面に、偏光基体を介して保護材を積層したことを特徴とする偏光フィルム。

【0009】

【課題を解決するための手段】

(1) 反射防止材料の内容

本発明者は、ハードコート層中の高屈折率超微粒子の分散性やハードコート層の耐摩耗性等の耐久性について検討を重ねた結果、特定の化合物と高屈折率超微粒子とを組み合わせると極めて効果的であることを見出した。よって、本発明の反射防止材料は、上記知見に基づいてなされたもので、透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体と高屈折率超微粒子とを少なくとも含有するハードコート層を設け、このハードコート層上に屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設けたことを特徴としている。以下、本発明のより好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0013】

B. ハードコート層

本発明でいうハードコートとは、鉛筆硬度試験（J I S K 5 4 0 0）で、H以上の硬度を示すものをいう。また、本発明でいう高屈折率および低屈折率とは、互いに隣接する層との相対的な屈折率の高低をいう。

次に本発明におけるハードコート層について説明する。本発明のハードコート層を構成する樹脂としては、放射線、熱のいずれかもしくはそれらの組み合わせにより硬化する樹脂を用いることができるが、少なくともウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体を含有させることが必須であり、これにより、ハードコート層の屈折率と層の強度とを共に高めることができる。

【0022】

上記のような少なくともウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分として含有する組成物を硬化することにより、ハードコート層は形成される。かかる樹脂を硬化するためには、例えば、紫外線、電子線、X線などの放射線を照射すれば良いが、必要に応じて適宜重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、熱または可視光線、紫外線等のエネルギー線等で活性ラジカルを発生するものであれば特に制限なく使用することができる。熱で活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物を挙げることができる。エネルギー線で活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類、2, 4-ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルベンゾイルオキサイド、下記化3に記載の化学式からなるカチオン重合開始剤等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用することができる。

【0038】

本発明において、透明基体の片面または両面に、直接または他の層を介してハードコート層を設ける方法としては、前記で述べた重合成分のウレタン（メタ）アクリレート化合物および高屈折率超微粒子に水または有機溶剤を混合し、これをペイントシェーカー、サンドミル、パールミル、ボールミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散機、ジェットミル、高速衝撃ミル、超音波分散機等によって分散して塗料またはインキとし、これをエアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、リバースコーティング、トランスファロールコーティング、グラビアロールコーティング、キスコーティング、キャストコーティング、スプレーコーティング、スロットオリフィスコーティング、カレンダーコーティング、電着コーティング、ディップコーティング、ダイコーティング等のコーティングやフレキソ印刷等の凸版印刷、ダイレクトグラビア印刷、オフセットグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平版印刷、スクリーン印刷等の孔版印刷等の印刷手法により透明基体の片面または両面上に単層もしくは多層に分けて設け、溶媒を含んでいる場合は、熱乾燥工程を経て、放射線（紫外線の場合、光重合開始剤が必要）照射等により塗工層もしくは印刷層を硬化させることによって得る方法が挙げられる。なお、放射線が電子線による場合は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000 KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線の場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0076】

＜実施例 1＞

下記配合の塗液をデイスパーにて15分間攪拌、混合した塗料を、膜厚80 μ m、透過率92%からなる透明基体であるトリアセチルセルロース（商品名：富士タックUVD80、富士写真フィルム社製、屈折率1.49）の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で2分間乾燥後、出力120w/cmの集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離（ランプ中心から塗工面までの距離）10cm、処理速度（塗工基体側の水銀灯に対する速度）5m/分で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ1.7 μ m、屈折率1.53のハードコート層を形成した。その後、含フッ素シリカゾル（商品名：LR201、日産化学工業（株）社製（全固形分濃度；4%、溶媒；エタノール／ブチルセロソルブ＝50／50、日産化学工業（株）社製））を前記ハードコート層上にスピンコーティングにより塗布し、100℃で1分間乾燥後、120℃で6時間熱キュアーし、厚さ0.1 μ m、屈折率1.38、臨界表面張力11dyn/cmの反射防止膜を形成し、反射率1.4%の本発明の反射防止材料を得た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた反射防止性を発揮してディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止し、かつ、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができ、光学的に安定で優れた耐摩耗性、耐薬品性および耐汚染性を示す反射防止材料と偏光フィルムとを提供する。

【解決手段】 透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体と高屈折率超微粒子とを少なくとも含有するハードコート層を設け、このハードコート層上に屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設ける。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000153591]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

氏 名 株式会社巴川製紙所